#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

#### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/99376 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/10213

H04L 29/06

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. September 2001 (05.09.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 26 667.7

1. Juni 2001 (01.06.2001) DE

101 37 901.3

2. August 2001 (02.08.2001)

- (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder: BANOWSKI, Bernhard; Benrodestrasse 6, 40597 Düsseldorf (DE). WADLE, Armin; Willbecker Strasse 105, 40699 Erkrath (DE). SÄTTLER, Andrea; Himmelgeister Strasse 187, 40225 Düsseldorf (DE). SIEGERT, Petra; Kriegerheimstrasse 52, 42115 Wuppertal (DE). HOFFMANN, Daniele; Benrodestrasse 19,

40597 Düsseldorf (DE). GERKE, Thomas; Im Melchersfeld 6, 41468 Neuss (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CZ, EE, HR, HU, IN, LT, LV, NO, NZ, PL, RO, SI, SK, UA.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

#### Veröffentlicht:

- auf Antrag des Anmelders, vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2 Buchstabe a geltenden Frist
- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- ohne Klassifikation; Zusammenfassung und Bezeichnung von der Internationalen Recherchenbehörde nicht überprüft

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



#### (54) Title: ARYLSULFATASE-INHIBITORS IN DEODORANTS AND ANTIPERSPIRANTS

(54) Bezeichnung: ARYLSULFATASE-INHIBITOREN IN DEODORANTIEN UND ANTITRANSPIRANTIEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of selected arylsulfatase-inhibiting substances in a cosmetic deodorant or antiperspirant composition for reducing the body odour caused by the decomposition of steroid esters.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von ausgewählten Arylsulfataseinhibierenden Substanzen in einer kosmetischen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung zur Verringerung des durch Zersetzung von Steroidesternverursachten Körpergeruchs.

# "Arylsulfatase-Inhibitoren in Deodorantien und Antitranspirantien"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von ausgewählten Arylsulfataseinhibierenden Substanzen in einer kosmetischen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung zur Verringerung des durch die Zersetzung von Steroidestern verursachten Körpergeruchs.

Apokriner Schweiß stellt eine komplexe Mischung dar, die unter anderem Steroide, Cholesterin und andere Fette sowie ca. 10 % Eiweiße enthält. Die Zersetzungsprodukte des apokrinen Schweißes, die wesentlich zum Körpergeruch, insbesondere zum axillaren Körpergeruch, beitragen, lassen sich in zwei Klassen einteilen, zum einen kurzkettige, insbesondere  $C_4$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, die linear, verzweigt, gesättigt und ungesättigt sein können, zum anderen verschiedene Steroidhormone und deren Stoffwechselprodukte. Beispielsweise sind an dem typischen Körpergeruch, besonders an dem der Männer, die Stoffwechselprodukte der Androgene beteiligt, insbesondere Androstenol (5 $\alpha$ -Androst-16-en-3 $\beta$ -ol, 5 $\alpha$ -Androst-16-en-3 $\alpha$ -ol) und Androstenon (5 $\alpha$ -Androst-16-en-3-on).

Steroide selbst sind nicht wasserlöslich. Um mit den Körperflüssigkeiten abtransportiert werden zu können, liegen sie normalerweise als Sulfat oder als Glucuronid vor. Auf der Haut erfolgt die Spaltung dieser Steroidester in die flüchtigen freien Steroide durch hydrolytische Enzyme der Hautbakterien, insbesondere der coryneformen Bakterien. Prinzipiell sind dazu alle bakteriellen Exoesterasen in der Lage, besonders aber das Enzym Arylsulfatase.

Die erfindungsgemäß wirksamen Deodorant-Zusammensetzungen können an dieser Stelle eingreifen und die Tätigkeit der bakteriellen Exoesterasen hemmen. Damit unterscheiden sie sich von den rein bakteriostatischen oder bakteriziden Zusammensetzungen des Standes der Technik, die den Nachteil aufweisen können, die natürliche Mikroflora der Haut zu beeinträchtigen.

Die Bekämpfung von steroidal verursachtem Körpergeruch durch die Hemmung von Arylsulfatase ist im Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus den Druckschriften US 5,643,559 und US 5,676,937. Diese Dokumente offenbaren allerdings nur eine geringe Anzahl Arylsulfatase-inhibierender Wirkstoffe.

Als antibakterielle und desodorierende Wirkstoffe sind Extrakte aus Citrusfruchtsamen im Stand der Technik aus den Dokumenten EP 911 019 A1 und JP 9040516 A bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weitere Arylsulfatase-inhibierende Wirkstoffe zu identifizieren, um eine größere Variabilität, Flexibilität und Hautverträglichkeit bei der Formulierung kosmetischer Deodorantien zu ermöglichen. Die Identifizierung bekannter kosmetischer Wirkstoffe als Arylsulfatase-Inhibitoren ermöglicht darüber hinaus, die Dosierung dieser Wirkstoffe herunterzusetzen. Die enzyminhibierende Wirkung zeigt sich häufig bereits bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen, bei denen noch keine bakteriostatische oder bakterizide Wirkung gefunden wird. Es hat sich überraschend herausgestellt, dass der Einsatz von Arylsulfatase-Inhibitoren in Deodorantien besonders bei Männern geeignet ist, die Entstehung von Körpergeruch zu verhindern. Dabei ist es dem Fachmann im Rahmen seiner allgemeinen Fachkenntnisse möglich, die Wirkstoffe in der Deodorant-Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Menge und/oder ihrer Art geschlechtsspezifisch auf die jeweilige Anwendergruppe abzustimmen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von mindestens einer Arylsulfatase-inhibierenden Substanz, ausgewählt aus funktionellen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren und deren physiologisch verträglichen Metallsalzen, Derivaten von C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolen, Phenolderivaten, Pflanzenextrakten, Flavonoiden, Aluminiumchlorohydrat, 2-Phenylethanol, Etidronsäure, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, Tropolonderivaten, Estern der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und deren physiologisch verträglichen Metallsalzen, Estern der Phosphorsäure und der Triphosphorsäure mit ein- bis sechswertigen Hydroxyverbindungen, Kieselsäureestern, aus marinen Organismen isolierbaren mycosporinähnlichen Aminosäuren (MAA) sowie quaternären Siliconverbindungen in einer kosmetischen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung zur Verringerung des durch die hydrolytische Zersetzung von Steroidestern verursachten Körpergeruchs.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Aluminiumchlorohydraten. Aluminiumchlorohydrat ist ein gebräuchlicher Antitranspirant-Wirkstoff, der als Adstringens allerdings in höheren Konzentrationen von 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt werden muss, um in für den Verbraucher akzeptabler Weise wirksam zu sein. Für die Inhibierung von Arylsulfatase genügen dagegen niedrigere Konzentrationen von 0,2 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung.

Erfindungsgemäß wird Aluminiumchlorohydrat in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5,0 und besonders bevorzugt 1,0 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird 2-Phenylethanol in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5,0 und besonders bevorzugt 1,0 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird Etidronsäure in Mengen von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,0 und besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin in Mengen von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,5 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß verwendeten Pflanzenextrakte ausgewählt aus den Extrakten aus Melisse, Grünem Tee (Camellia sinensis), Mate (Ilex paraguayensis), Japanischem Tee (Camellia japanensis), aus den Früchten (Beeren) der Fächerpalme oder Sägepalme (Saw Palmetto, Serenoa repens), aus Gingko biloba, Yuzu-Öl, aus Citrusfruchtsamen, aus den Früchten (Beeren) von Phyllanthus emblica und aus den Blättern des Olivenbaumes (Olea europaea). Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee (Camellia sinensis), Yuzu-Öl und aus Citrusfruchtsamen, ganz besonders bevorzugt sind Citrusfruchtsamen-Extrakte. Die Citrusfruchtsamen stammen dabei von allen Citrusarten, bevorzugt von Citrus sinensis, C. paradisi, C. aurantium, C. aurantifolia, C. reticulata, C. grandis, C. limonia und C. medica, besonders bevorzugt von C. aurantium, C. sinensis, C. paradisi, C. limonia und C. reticulata.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet werden Citrusfruchtsamen-Extrakte, die durch einen Druckaufschluss von etwa 12 - 72 Stunden, bevorzugt etwa 48 Stunden

Dauer in Glycerin bei Temperaturen von etwa 50 - 150°C und anschließendem Zentrifugieren und Filtrieren erhältlich sind.

Erfindungsgemäß werden die Pflanzenextrakte in Mengen von 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 10 und besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% Aktivsubstanz, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Da die erfindungsgemäß geeigneten Pflanzenextrakte Flavonoide enthalten, sind auch Flavonoide explizit als erfindungsgemäß geeignete und bevorzugte Arylsulfatase-Inhibitoren offenbart.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Flavonoide umfassen die Glycoside der Flavone, der Flavanone, der 3-Hydroxyflavone (Flavonole), der Aurone und der Isoflavone. Besonders bevorzugte Flavonoide sind ausgewählt aus  $\alpha$ -Glucosylrutin,  $\alpha$ -Glucosylmyricetin,  $\alpha$ -Glucosylisoquercetin,  $\alpha$ -Glucosylquercetin, Naringin (Aurantiin, Naringenin-7-rhamnoglucosid), Hesperidin (3',5,7-Trihydroxy-4'-methoxyflavanon-7-rhamnoglucosid, Hesperitin-7-O-rhamnoglucosid), Neohesperidin, Rutin (3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavon-3-rhamnoglucosid, Quercetin-3-rhamnoglucosid), Troxerutin (3,5-Dihydroxy-3',4',7-tris(2-hydroxyethoxy)-flavon-3-(6-O-(6-deoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid)),

Monoxerutin (3,3',4',5-Tetrahydroxy-7-(2-hydroxyethoxy)-flavon-3-(6-O-(6-deoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid)), Diosmin (3',4',7-Trihydroxy-5-methoxyflavanon-7-rhamnoglucosid) und Eriodictin.

Ebenfalls bevorzugt sind die aus zwei Flavonoideinheiten aufgebauten Biflavonoide, die z. B. in Gingko-Arten vorkommen. Weitere bevorzugte Flavonoide sind die Chalkone, vor allem Phlorizin und Neohesperidindihydrochalkon.

Erfindungsgemäß werden die Flavonoide in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Flavonoidaktivsubstanz in der gesamten kosmetischen Zusammensetzung, eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß verwendeten funktionellen  $C_2$ - $C_{12}$ -Carbonsäuren ausgewählt aus  $C_2$ - $C_{12}$ -Hydroxycarbonsäuren,  $C_3$ - $C_{12}$ -Ketocarbonsäuren,  $C_2$ - $C_5$ -Aminosäuren und deren N- $C_2$ - $C_{12}$ -Acylderivaten sowie den physiologisch verträglichen Metallsalzen dieser Säuren.

Die physiologisch verträglichen Metallsalze sind ausgewählt aus den Alkalimetall-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zink- und Mangan-Salzen. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Aluminium-, Zink- und Mangan-Salze.

Erfindungsgemäß werden die funktionellen  $C_2$ - $C_{12}$ -Carbonsäuren und ihre physiologisch verträglichen Metallsalze in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxycarbonsäuren und ihre physiologisch verträglichen Metallsalze sind ausgewählt aus den alpha-Monohydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren und ihren Salzen, zum Beispiel Milchsäure, Aluminiumlactat, Zinklactat, alpha-Hydroxycaprinsäure, alpha-Hydroxycaprylsäure und alpha-Hydroxylaurinsäure, sowie den Polyhydroxy-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, zum Beispiel D-Gluconsäure, Aluminiumgluconat, Zinkgluconat, Mangangluconat, D-Glucoheptonsäure und Magnesiumglucoheptonat.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete  $C_3$ - $C_{12}$ -Ketocarbonsäuren sind beispielsweise Brenztraubensäure, Acetessigsäure und Lävulinsäure (4-Oxopentansäure). Besonders bevorzugt ist Lävulinsäure.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete  $C_2$ - $C_5$ -Aminosäuren, deren N- $C_2$ - $C_{12}$ -Acylderivate sowie die physiologisch verträglichen Metallsalze der genannten Verbindungen sind beispielsweise Glycin, Aluminiumglycinat, Alanin, Glutaminsäure, Pyroglutaminsäure, Zinkpyroglutamat, Natriumoctanoylglutamat, Natriumdecanoylglutamat, Natriumlauroylglutamat, Natriummyristoylglutamat, Natriumcetoylglutamat und Natriumstearoylglutamat. Besonders bevorzugt sind Aluminiumglycinat, Zinkpyroglutamat und Natriumlauroylglutamat.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Derivate von C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolen sind ausgewählt aus Ascorbinsäure, Monoalkyl-C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolethern, Ethern und Estern von gewünschtenfalls alkylierter Glucose sowie den Tetraestern von Pentaerythrit mit einen substituierten Arylrest enthaltenden C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren. Bevorzugt verwendete Monoalkyl-C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolether sind zum Beispiel Monoalkylglycerinether, besonders bevorzugt Hexylglycerinether, 2-Ethylhexylglycerinether, 2-Ethyloctylglycerinether und 2-Ethyldecylglycerinether. Ein bevorzugt verwendeter Glucoseether ist Ascorbylglucosid. Bevorzugt verwendete Glucoseester sind die Ester von hydroxysubstituierten Bi- oder Tricarbonsäuren mit alkylierter Glucose der allgemeinen Formel (I),

$$\begin{array}{c|c} X & & \\ | & \\ HO - C - COOR^1 & (I) \\ & | & \\ Y - CH - COOR^2 & \end{array}$$

in der X ein Wasserstoff-Atom oder eine -CH<sub>2</sub>COOR-Gruppe ist, Y ein Wasserstoff-Atom oder -OH-Gruppe ist unter der Bedingung, dass Y ein Wasserstoff-Atom ist, wenn X -CH<sub>2</sub>COOR ist, R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Alkalioder Erdalkalimetallkation, eine Ammoniumgruppe, das Kation einer ammoniumorganischen Base oder einen Rest Z bedeuten, wobei Z einen mit einem C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanol oder mit technischen Mischungen von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanolen veretherten Glucose- oder Oligoglucoserest darstellt, mit der Bedingung, dass mindestens eine der Gruppen R, R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ein Rest Z ist. Solche Verbindungen sind z. B. in der Druckschrift EP 258 814 B1 beschrieben. Besonders bevorzugt verwendete Verbindungen der Formel (I) sind Dinatrium-Kokosalkylpolyglucosidcitrat (Disodium Cocopolyglucose Citrate, als Handelsprodukt Eucarol® AGE EC von der Firma Cesalpinia Chemicals erhältlich) und Natrium-Kokosalkylpolyglucosidtartrat (Sodium Cocopolyglucose Tartrate, als Handelsprodukt Eucarol® AGE ET von der Firma Cesalpinia Chemicals erhältlich).

Bevorzugt verwendete Tetraester von Pentaerythrit mit einen substituierten Arylrest enthaltenden C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren sind abgeleitet von Essigsäure, die am C2-Atom einen substituierten Arylrest aufweist, Propionsäure, die am C3-Atom einen substituierten Arylrest aufweist und Buttersäure, die am C4-Atom einen substituierten Arylrest aufweist. Die substituierten Arylreste weisen bevorzugt in 4-Stellung eine Hydroxylgruppe sowie in 3-und/oder 5-Stellung eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe auf. Diese C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen sind ausgewählt aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl, n-Butyl-, sec-Butyl- und tert-Butyl-Gruppen. Eine besonders bevorzugt verwendete Verbindung dieses Typs ist Pentaerythrittetrakis[3(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], als Handelsprodukt Tinogard® TT DD von Ciba erhältlich.

Erfindungsgemäß werden die Derivate von  $C_3$ - $C_9$ -Polyolen in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Phenolderivate sind ausgewählt aus Phenoxyethanol, Salicylsäure, Rosmarinsäure, Kaffeesäure, Tocopherolen und Tocopherylestern, insbesondere  $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherylacetat, Tocopherylnicotinat, Tocopherylphosphat und Tocopherylsuccinat, Benzotriazolyl-substituierten 4-Phenolsulfonsäuren und deren Salzen sowie Polyphenolen.

Unter Polyphenolen sind erfindungsgemäß aromatische Verbindungen zu verstehen, die mindestens zwei phenolische Hydroxy-Gruppen im Molekül enthalten. Hierzu zählen die drei Dihydroxybenzole Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, weiterhin Phloroglucin, Pyrogallol und Hexahydroxybenzol. In der Natur treten freie und veretherte Polyphenole beispielsweise in Blütenfarbstoffen (Anthocyanidine, Flavone), in Gerbstoffen (Catechine, Tannine), als Flechten- oder Farn-Inhaltsstoffe (Usninsäure, Acylpolyphenole), in Ligninen und als Gallussäure-Derivate auf. Bevorzugte Polyphenole sind Flavone, Catechine, Usninsäure, und als Tannine die Derivate der Gallussäure, Digallussäure und Digalloylgallussäure. Besonders bevorzugte Polyphenole sind die monomeren Catechine, das heißt die Derivate der Flavan-3-ole, und Leukoanthocyanidine, das heißt die Derivate der Leukoanthocyanidine, die bevorzugt in 5,7,3',4',5'-Stellung phenolische Hydroxygruppen tragen, bevorzugt Epicatechin und Epigallocatechin, sowie die daraus durch Selbstkondensation entstehenden Gerbstoffe. Solche Gerbstoffe werden bevorzugt nicht in isolierter Reinsubstanz, sondern als Extrakte gerbstoffreicher Pflanzenteile eingesetzt, z. B. Extrakte von Catechu, Quebracho und Eichenrinde sowie anderer Baumrinden, Blättern von Grünem Tee (camellia sinensis) und Mate. Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Tannine.

Die bevorzugt verwendeten Benzotriazolyl-substituierten 4-Phenolsulfonsäuren und ihre Salze enthalten den Benzotriazolyl-Rest in 3-Position. Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen verwendet, die zusätzlich in der 5-Position eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe aufweisen. Die  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen sind dabei ausgewählt aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl- und tert-Butyl-Gruppen. Erfindungsgemäß geeignete Salze der 4-Phenolsulfonsäuren sind alle mit physiologisch verträglichen Kationen, beispielsweise Natrium, Kalium und Ammonium. Besonders bevorzugt verwendet wird das 3-Benzotriazolyl-5-sec-butyl-4-phenolsulfonsäure-natriumsalz, als Handelsprodukte Tinogard $^{TM}$  HS (Reinsubstanz) oder Cibafast $^{TM}$  H (Compound mit Buteth-3 und Tributylcitrat) von Ciba erhältlich.

Besonders bevorzugt sind außerdem Phenoxyethanol, Tocopherylacetat und Rosmarinsäure.

Erfindungsgemäß werden die Phenolderivate in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,08 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendetes Tropolonderivat ist Hinokitiol. Erfindungsgemäß werden die Tropolonderivate in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,005 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Ester der Schwefelsäure mit alkoxylierten  $C_8$ - $C_{18}$ -Fettalkoholen und deren physiologisch verträglichen Metallsalze sind aus Cocosalkohol erhältlich und haben einen Ethoxylierungsgrad n von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 15 und besonders bevorzugt 2 bis 10. Besonders bevorzugt sind die Zinksalze dieser Schwefelsäureester. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist Zinkcocoylethersulfat mit einem Ethoxylierungsgrad n von 1 bis 20, wobei Ethoxylierungsgrade von n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 ganz besonders bevorzugt sind unter besonderer Bevorzugung des Wertes 3.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kosmetische Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzungen zur Verringerung des durch die hydrolytische Zersetzung von Steroidestern verursachten Körpergeruchs, die mindestens einen Ester der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und/oder deren physiologisch verträgliche Metallsalze mit einem Alkoxylierungsgrad n von 1 - 30 enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzungen Zinkcocoylethersulfat mit einem Ethoxylierungsgrad n von 1 bis 20, wobei Ethoxylierungsgrade von n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 ganz besonders bevorzugt sind unter besonderer Bevorzugung des Wertes 3.

Erfindungsgemäß werden die Ester der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und/oder deren physiologisch verträglichen Metallsalze in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,03 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Ester der Phosphorsäure und der Triphosphorsäure mit ein- bis sechswertigen Hydroxyverbindungen sind ausgewählt aus den Phos-

phaten und Triphosphaten von alkoxylierten  $C_8\text{-}C_{20}\text{-}Alkanolen$ , Inositolen und N-Glykosiden.

Besonders bevorzugte Phosphate von alkoxylierten  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkanolen enthalten sowohl n Ethylenoxid- als auch m Propylenoxid-Einheiten mit n = 2 bis 20 und m = 2 bis 10, die an bevorzugt lineare  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkanole wie Caprylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol und Arachidylalkohol, bevorzugt  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanole und besonders bevorzugt  $C_{16}$ - $C_{18}$ -Alkanole und deren technische Gemische addiert sind. Ein besonders bevorzugtes Beispiel hierfür ist PPG-5-Ceteth-10 Phosphat. Ein erfindungsgemäß besonders geeignetes Inositolphosphat ist myo-Inosithexaphosphat (Phytinsäure).

Ein erfindungsgemäß besonders geeignetes N-Glykosid-Triphosphat ist Adenosin-triphosphat (ATP).

Erfindungsgemäß werden die Ester der Phosphorsäure und der Triphosphorsäure mit ein- bis sechswertigen Hydroxyverbindungen in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,25 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Arylsulfatase-Inhibitoren Kieselsäureester verwendet, wobei die Kieselsäureester ausgewählt sind aus Verbindungen der Formeln (I), (II), (IV) und (V),

$$\begin{bmatrix}
OR \\
RO-Si-O\end{bmatrix}_{m} \\
O-Si-OR \\
OR$$
(I)

und

$$\begin{array}{c|c}
OR \\
O-Si-OR \\
OR \\
OR
\end{array}$$
(II)

und

und

wobei alle R unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die ein Wasserstoffatom, die geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten C<sub>1-6</sub>-Kohlenwasserstoffreste und den 2-Phenoxyethyl-Rest enthält, wobei mindestens ein R verschieden von einem Wasserstoffatom sein muss, und m Werte aus dem Bereich 1 bis 20 und n Werte aus dem Bereich 2 bis 100 und x Werte aus dem Bereich 2 bis 20 annimmt, sowie Mischungen hiervon.

Oligokieselsäureester niederer Alkohole sind kommerziell erhältlich, wobei üblicherweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol zur Veresterung eingesetzt wurden. Möglich ist die Verwendung von Kieselsäureestermischungen, in denen ein Teil der Reste R ausgewählt ist aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl. Den Einbau des 2-Phenoxyethyl-Restes erzielt man durch Umesterung der Kieselsäureester niederer Alkohole mit 2-Phenoxyethanol.

Die Oligomerisierungsgrade "n" der erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäureester liegen zwischen 2 und 20. In bevorzugt verwendeten Verbindungen nimmt n Werte

zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 2 und 12 und insbesondere zwischen 3 und 10 unter besonderer Bevorzugung der Werte 4, 5, 6, 7 und 8, an.

Erfindungsgemäß werden die Kieselsäureester in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden die Kieselsäureester in im wesentlichen wasserfreien Zusammensetzungen eingesetzt, die maximal 5 Gew.-%, bevorzugt maximal 1 Gew.-% Wasser enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Arylsulfatase-Inhibitoren Mycosporin-ähnliche Aminosäuren (Mycosporin-like Amino Acids, MAA) verwendet, die aus marinen Organismen erhältlich sind. Einen Überblick über MAA liefern beispielsweise D. Karentz et al., Marine Biology 108, 157 - 166, 1991. Mycosporin ist der generische Name für wasserlösliche, UV-absorbierende Stoffwechselprodukte von beispielsweise Pilzen, Algen und Cyanobakterien, deren Moleküle ein Cyclohexenon-Chromophor enthalten, das mit der Aminogruppe einer Aminosäure oder eines Aminoalkohols konjugiert ist. Die Mycosporin-ähnlichen Aminosäuren, die in marinen Organismen enthalten sind, sind Iminocarbonyl-Derivate des Mycosporin-Cyclohexenon-Chromophors.

Erfindungsgemäß werden die MAAs in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,02 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte kosmetische Zusammensetzung, eingesetzt.

MAA sind hydrolyseempfindlich, daher werden sie, ähnlich wie die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäureester, bevorzugt in wasserfreien Zusammensetzungen eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete quaternäre Siliconverbindungen sind ausgewählt aus Amodimethiconen, Trimethylsilylamodimethiconen und Quaternium-80, beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Abil®-Quat 3474, Abil®-Quat 3270 und Abil®-Quat 3272 ((Kokosamidopropoxy)propylacetat-Ammonium-modifizierte diquaternäre Polydimethylsiloxane, INCI-Bezeichnung: Quaternium-80; Hersteller: Th. Goldschmidt), Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric) sowie SLM-55017 (Wacker).

Erfindungsgemäß werden die quaternären Siliconverbindungen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Anteil des Handelsproduktes an der gesamten kosmetischen Zusammensetzung, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verringerung von Körpergeruch mittels Inhibierung von Arylsulfatase auf der Haut, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine kosmetische Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Arylsulfatase-inhibierende Substanz, ausgewählt aus funktionellen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren und deren physiologisch verträglichen Metallsalzen, Derivaten von C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolen, Phenolderivaten, Pflanzenextrakten, Flavonoiden, Aluminiumchlorohydrat, 2-Phenylethanol, Etidronsäure, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, Tropolonderivaten, Estern der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und deren physiologisch verträglichen Metallsalzen, Estern der Phosphorsäure und der Triphosphorsäure mit ein- bis sechswertigen Hydroxyverbindungen, Kieselsäureestern, aus marinen Organismen isolierbaren mycosporinähnlichen Aminosäuren (MAA) sowie quaternären Siliconverbindungen, auf die Haut, insbesondere auf die Haut der Achselhöhlen, aufgetragen wird.

Die kosmetischen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäß verwendeten Arylsulfatase-Inhibitoren enthalten, können als Puder, in Stiftform, als Aerosolspray, Pumpspray, flüssige und gelförmige Roll on-Applikation, Creme, Gel und als getränktes flexibles Substrat vorliegen.

Deodorant- oder Antitranspirant-Stifte können in gelierter Form, auf wasserfreier Wachsbasis und auf Basis von W/O-Emulsionen und O/W-Emulsionen vorliegen. Gelstifte können auf der Basis von Fettsäureseifen, Dibenzylidensorbitol, N-Acylaminosäureamiden, 12-Hydroxystearinsäure und anderen Gelbildnern hergestellt werden.

Aerosolsprays, Pumpsprays, Roll on-Applikationen und Cremes können als Wasser-in-Öl-Emulsion, Öl-in-Wasser-Emulsion, Siliconöl-in-Wasser-Emulsion, Wasser-in-Öl-Mikroemulsion, Öl-in-Wasser-Mikroemulsion, Siliconöl-in-Wasser-Mikroemulsion, wasserfreie Suspension, alkoholische und hydroalkoholische Lösung, wässriges Gel und als Öl vorliegen. Alle genannten Zusammensetzungen können verdickt sein, beispielsweise auf der Basis von Fettsäureseifen, Dibenzylidensorbitol, N-Acylaminosäureamiden, 12-Hydroxystearinsäure, Polyacrylaten vom Carbomer- und Carbopol-Typ, Polyacrylamiden und Polysacchariden, die chemisch und/oder physikalisch modifiziert sein können.

Die Emulsionen und Mikroemulsionen können transparent, translucent oder opak sein.

Die kosmetischen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäß verwendeten Arylsulfatase-Inhibitoren enthalten, können weiterhin Fettstoffe enthalten. Unter Fettstoffen sind Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten sowie natürliche und synthetische Wachse zu verstehen, die sowohl in fester Form als auch flüssig in wässriger oder öliger Dispersion vorliegen können.

Als Fettsäuren können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/ oder ungesättigte C<sub>8-30</sub>-Fettsäuren. Bevorzugt sind C<sub>10-22</sub>-Fettsäuren. Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Stearinsäure. Die eingesetzten Fettsäuren können eine oder mehrere Hydroxygruppen tragen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind die α-Hydroxy-C<sub>8</sub>-C<sub>1</sub>8-Carbonsäuren sowie 12-Hydroxystearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1-15 Gew.-%, bevorzugt 0,5-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Als Fettalkohole können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit 6 - 30, bevorzugt 10 - 22 und ganz besonders bevorzugt 12 - 22 Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind z.B. Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole.

Für Stiftformulierungen werden häufig Wachse verwendet. Als natürliche oder synthetische Wachse können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Pflanzenwachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Espartograswachs, Japanwachs, Korkwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse und tierische Wachse, wie z. B. Bienenwachse und andere Insektenwachse, Walrat, Schellackwachs, Wollwachs und Bürzelfett, weiterhin Mineralwachse, wie z. B. Ceresin und Ozokerit oder die petrochemischen Wachse, wie z. B.

Petrolatum, Paraffinwachse, Microwachse aus Polyethylen oder Polypropylen und Polyethylenglycolwachse. Es kann vorteilhaft sein, hydrierte oder gehärtete Wachse einzusetzen. Weiterhin sind auch chemisch modifizierte Wachse, insbesondere die Hartwachse, z. B. Montanesterwachse, Sasolwachse und hydrierte Jojobawachse, einsetzbar.

Weiterhin geeignet sind die Triglyceride gesättigter und gegebenenfalls hydroxylierter C<sub>16-30</sub>-Fettsäuren, wie z. B. gehärtete Triglyceridfette (hydriertes Palmöl, hydriertes Kokosöl, hydriertes Rizinusöl), Glyceryltribehenat oder Glyceryltri-12-hydroxystearat, weiterhin synthetische Vollester aus Fettsäuren und Glykolen (z. B. Syncrowachs®) oder Polyolen mit 2 – 6 C-Atomen, Fettsäuremonoalkanolamide mit einem C<sub>12-22</sub>-Acylrest und einem C2-4-Alkanolrest, Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen, darunter z. B. synthetische Fettsäure-Fettalkoholester wie Stearylstearat oder Cetylpalmitat, Ester aus aromatischen Carbonsäuren, Dicarbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren (z. B. 12-Hydroxystearinsäure) und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/ oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 1 bis 80 C-Atomen, Lactide langkettiger Hydroxycarbonsäuren und Vollester aus Fettalkoholen und Di- und Tricarbonsäuren, z.B. Dicetylsuccinat oder Dicetyl-/stearyladipat, sowie Mischungen dieser Substanzen, sofern die einzelnen Wachskomponenten oder ihre Mischung bei Raumtemperatur fest sind. Besonders bevorzugt ist, die Wachskomponenten zu wählen aus der Gruppe der Ester aus gesättigten, unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 14 bis 44 C-Atomen und gesättigten, unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 14 bis 44 C-Atomen, sofern die Wachskomponente oder die Gesamtheit der Wachskomponenten bei Raumtemperatur fest sind. Insbesondere vorteilhaft können die Wachskomponenten aus der Gruppe der C<sub>16-36</sub>-Alkylstearate, der C<sub>10-40</sub>-Alkylstearate, der C<sub>2-40</sub>-Alkylisostearate, der C<sub>20-40</sub>-Dialkylester von Dimersäuren, der C<sub>18-38</sub>-Alkylhydroxystearoylstearate, der C<sub>20-40</sub>-Alkylerucate gewählt werden, ferner sind C<sub>30-50</sub>-Alkylbienenwachs sowie Cetearylbehenat einsetzbar. Auch Silikonwachse, zum Beispiel Stearyltrimethylsilan/Stearylalkohol sind gegebenenfalls vorteilhaft. Besonders bevorzugte Wachskomponenten sind die Ester aus gesättigten, einwertigen C20-C60-Alkoholen und gesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren, insbesondere ein C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylstearat bevorzugt, das unter dem Namen Kesterwachs® K82H von der Firma Koster Keunen Inc. erhältlich

ist. Das Wachs oder die Wachskomponenten sollten bei 25° C fest sein, jedoch im Bereich von 35 – 95°C schmelzen, wobei ein Bereich von 45 – 85 °C bevorzugt ist.

Natürliche, chemisch modifizierte und synthetische Wachse können alleine oder in Kombination eingesetzt werden.

Die Wachskomponenten sind in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5-15 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin wenigstens ein unpolares oder polares flüssiges Öl, das natürlich oder synthetisch sein kann, enthalten.

Die polare Ölkomponente kann ausgewählt sein aus pflanzlichen Ölen, z. B. Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl und den flüssigen Anteilen des Kokosöls sowie synthetischen Triglyceridölen, aus Esterölen, das heißt den Estern von C<sub>6-30</sub>-Fettsäuren mit C<sub>2-30</sub>-Fettalkoholen, aus Dicarbonsäureestern wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat und Di-(2-ethylhexyl)-succinat sowie Diolestern wie Ethylenglykoldioleat und Propylenglykoldi(2-ethylhexanoat), aus symmetrischen, unsymmetrischen oder cyclischen Estern der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol® CC), aus Mono,- Di- und Trifettsäureestern von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin, z. B. Cutina® MD, aus verzweigten Alkanolen, z. B. Guerbet-Alkoholen mit einer einzigen Verzweigung am Kohlenstoffatom 2 wie 2-Hexyldecanol, 2-Octyldodecanol, Isotridecanol und Isohexadecanol, aus Alkandiolen, z. B. den aus Epoxyalkanen mit 12 – 24 C-Atomen durch Ringöffnung mit Wasser erhältlichen vicinalen Diolen, aus Etheralkoholen, z. B. den Monoalkylethern des Glycerins, des Ethylenglycols, des 1,2-Propylenglycols oder des 1,2-Butandiols, aus Dialkylethern mit jeweils 12 – 24 C-Atomen, z. B. den Alkyl-methylethern oder Di-n-alkylethern mit jeweils insgesamt 12 - 24 C-Atomen, insbesondere Di-n-octylether (Cetiol®OE ex Cognis), sowie aus Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an ein- oder mehrwertige C<sub>3-20</sub>-Alkanole wie Butanol und Glycerin, z. B. PPG-3-Myristylether (Witconol® APM), PPG-14-Butylether (Ucon Fluid® AP), PPG-15-Stearylether (Arlamol® E), PPG-9-Butylether (Breox<sup>®</sup> B25) und PPG-10-Butandiol (Macol<sup>®</sup> 57).

Die unpolare Ölkomponente kann ausgewählt sein aus flüssigen Paraffinölen, Isoparaffinölen, z. B. Isohexadecan und Isoeicosan, aus synthetischen Kohlenwasserstoffen, z. B. 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S), sowie aus flüchtigen und nichtflüchtigen Siliconölen, die cyclisch, wie z. B. Decamethylcyclopentasiloxan und Dodecamethylcyclohexasiloxan, oder linear sein können, z. B. lineares Dimethylpoly-

siloxan, im Handel erhältlich z. B. unter der Bezeichnung Dow Corning<sup>®</sup> 190, 200, 244, 245, 344 oder 345 und Baysilon<sup>®</sup> 350 M.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin wenigstens einen wasserlöslichen Alkohol enthalten. Unter Wasserlöslichkeit versteht man erfindungsgemäß, dass sich wenigstens 5 Gew.-% des Alkohols bei 20 °C klar lösen oder aber – im Falle langkettiger oder polymerer Alkohole - durch Erwärmen der Lösung auf 50 °C bis 60 °C in Lösung gebracht werden können. Geeignet sind je nach Darreichungsform einwertige Alkohole wie z. B. Ethanol, Propanol oder Isopropanol. Weiterhin geeignet sind wasserlösliche Polyole. Hierzu zählen wasserlösliche Diole, Triole und höherwertige Alkohole sowie Polyethylenglycole. Unter den Diolen eignen sich C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Diole, insbesondere 1,2-Propylenglycol, Butylenglycole wie z. B. 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butylenglycol und 1,4-Butylenglycol, Hexandiole wie z. B. 1,6-Hexandiol. Weiterhin bevorzugt geeignet sind Glycerin und insbesondere Diglycerin und Triglycerin, 1,2,6-Hexantriol sowie die Polyethylenglycole (PEG) PEG-400, PEG-600, PEG-1000, PEG-1550, PEG-3000 und PEG-4000.

Die Menge des Alkohols oder des Alkohol-Gemisches in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt 1 – 50 Gew.-% und vorzugsweise 5 – 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Erfindungsgemäß kann sowohl ein Alkohol als auch ein Gemisch mehrerer Alkohole eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im wesentlichen wasserfrei sein, das heißt maximal 5 Gew.-%, bevorzugt maximal 1 Gew.-% Wasser enthalten. In wasserhaltigen Darreichungsformen beträgt der Wassergehalt 5 – 98 Gew.-%, bevorzugt 10 – 90 und besonders bevorzugt 15 – 85 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin wenigstens ein hydrophil modifiziertes Silicon enthalten. Sie ermöglichen die Formulierung hochtransparenter Zusammensetzungen, reduzieren die Klebrigkeit und hinterlassen ein frisches Hautgefühl. Unter hydrophil modifizierten Siliconen werden erfindungsgemäß Polyorganosiloxane mit hydrophilen Substituenten verstanden, welche die Wasserlöslichkeit der Silicone bedingen. Erfindungsgemäß wird unter Wasserlöslichkeit verstanden, dass sich wenigstens 2 Gew.-% des mit hydrophilen Gruppen modifizierten Silicons in Wasser bei 20 °C lösen. Entsprechende hydrophile Substituenten sind beispielsweise Hydroxy-,

Polyethylenglycol- oder Polyethylenglycol/Polypropylenglycol-Seitenketten sowie ethoxylierte Ester-Seitenketten. Erfindungsgemäß bevorzugt geeignet sind hydrophil modifizierte Silicon-Copolyole, insbesondere Dimethicone-Copolyole, die beispielsweise von Wacker-Chemie unter der Bezeichnung Belsil® DMC 6031, Belsil® DMC 6032, Belsil® DMC 6038 oder Belsil® DMC 3071 VP bzw. von Dow Corning unter der Bezeichnung DC 2501 im Handel sind. Besonders bevorzugt geeignet ist die Verwendung von Belsil® DMC 6038, da es die Formulierung hochtransparenter Zusammensetzungen ermöglicht, die beim Verbraucher eine höhere Akzeptanz erreichen. Erfindungsgemäß kann auch ein beliebiges Gemisch dieser Silicone eingesetzt werden.

Die Menge des hydrophil modifizierten Silicons oder des Alkohol-Gemisches in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt 0.5 - 10 Gew.-%, bevorzugt 1 - 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 - 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin wenigstens ein wasserlösliches Tensid enthalten. Als wasserlösliche Tenside eignen sich grundsätzlich alle in dem System zu 1 Gew.-% bei 20°C löslichen und in Wasser bei 20°C zu mindestens 1 Gew.-% löslichen Tenside. Obwohl die Struktur und lonogenität an sich unerheblich sind, scheinen nichtionische Tenside, insbesondere die bei Normaltemperatur (20°C) festen Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids an Fettstoffmoleküle mit wenigstens einer alkoxylierbaren Gruppe, bevorzugt geeignet zu sein. Solche geeigneten Tenside sind z.B. die Anlagerungsprodukte von 10 – 40 Mol Ethylenoxid an lineare Fettalkohole mit 16 – 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 – 22 C-Atomen, an Fettsäurealkanolamide, an Fettsäuremonoglyceride, an Sorbitan-Fettsäuremonoester, an Fettsäurealkanolamide, an Fettsäureglyceride, z.B. an gehärtetes Rizinusöl, an Methylglucosidmonofettsäureester und Gemische davon.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Antitranspirant-Wirkstoff. Als Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich wasserlösliche adstringierende metallische Salze, insbesondere anorganische und organische Salze des Aluminiums, Zirkoniums und Zinks bzw. beliebige Mischungen dieser Salze. Erfindungsgemäß wird unter Wasserlöslichkeit eine Löslichkeit von wenigstens 5 g Aktivsubstanz pro 100 g Lösung bei 20 °C verstanden. Erfindungsgemäß verwendbar sind beispielsweise Alaun (KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 12 H<sub>2</sub>O), Aluminiumsulfat, Aluminiumlactat, Natrium-Aluminium-Chlorhydroxylactat, Aluminium-

chlorhydroxyallantoinat, Aluminiumchlorohydrat, Aluminiumsulfocarbolat, Aluminium-Zirkonium-Chlorohydrat, Zinkchlorid, Zinksulfocarbolat, Zinksulfat, Zirkoniumchlorohydrat und Aluminium-Zirkonium-Chlorohydrat-Glycin-Komplexe. Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen ein adstringierendes Aluminiumsalz. insbesondere Aluminiumchlorohydrat, und/oder eine Aluminium-Zirkonium-Verbindung. Die Antitranspirant-Wirkstoffe werden bei wässrigen Applikationen als wässrige Lösungen eingesetzt. In wasserfreien Zusammensetzungen werden die Antitranspirant-Wirkstoffe in fester Form eingesetzt. Sie sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von 1 – 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 – 30 Gew.-% und insbesondere 10 - 25Gew.-% enthalten (bezogen auf die Menge der Aktivsubstanz in der Gesamtzusammensetzung). Aluminiumchlorohydrate werden beispielsweise pulverförmig als Micro Dry<sup>®</sup> Ultrafine von Reheis, als Chlorhydrol<sup>®</sup>, in aktivierter Form als Reach<sup>®</sup> 501 von Reheis sowie in Form einer wäßrigen Lösung als Locron® L von Clariant vertrieben. Unter der Bezeichnung Reach® 301 wird ein Aluminiumsesquichlorohydrat von Reheis angeboten. Auch die Verwendung von Aluminium-Zirkonium-Tetrachlorohydrex-Glycin-Komplexen, die beispielsweise von Reheis unter der Bezeichnung Rezal® 36G im Handel sind, ist erfindungsgemäß besonders vorteilhaft.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keimhemmende oder desodorierende Wirkstoffe enthalten. Geeignet sind insbesondere Organohalogenverbindungen sowie -halogenide, quartäre Ammoniumverbindungen, eine Reihe von Pflanzenextrakten und Zinkverbindungen. Bevorzugt sind Chlorhexidin und Chlorhexidingluconat, Benzalkoniumhalogenide und Cetylpyridiniumchlorid. Desweiteren sind Natriumbicarbonat, Natriumphenolsulfonat und Zinkphenolsulfonat sowie z.B. die Bestandteile des Lindenblütenöls einsetzbar.

Weitere antibakteriell wirksame Deodorans-Wirkstoffe sind Lantibiotika, Glycoglycerolipide, Sphingolipide (Ceramide), Sterine und andere Wirkstoffe, die die Bakterienadhäsion an der Haut inhibieren, z. B. Glycosidasen, Lipasen, Proteasen, Kohlenhydrate, Di- und Oligosaccharidfettsäureester sowie alkylierte Mono- und Oligosaccharide.

Flüssige und gelförmige Darreichungsformen können Verdickungsmittel enthalten, z. B. Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, verdickende Polymere auf Basis von Polyacrylaten, die gewünschtenfalls vernetzt sein können, z. B. die Carbopoltypen oder Pemulen®-Produkte, oder auf Basis von Polyacrylamiden oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polyacrylaten, z. B

Sepigel® 305 oder Simulgel® EG, weiterhin anorganische Verdicker, z. B. Bentonite und Hectorite (Laponite®).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weitere kosmetisch und dermatologisch wirksame Stoffe enthalten, wie beispielsweise entzündungshemmende Substanzen, Feststoffe, ausgewählt aus Kieselsäuren, z. B. Aerosil®-Typen, Kieselgelen, Siliciumdioxid, Tonen, z. B. Bentonite oder Kaolin, Magnesiumaluminiumsilikaten, z. B. Talkum, Bornitrid, Titandioxid, das gewünschtenfalls beschichtet sein kann, gegebenenfalls modifizierten Stärken und Stärkederivaten, Cellulosepulvern und Polymerpulvern, desweiteren Pflanzenextrakte, Proteinhydrolysate, Vitamine, Parfümöle, Sebostatika, Anti-Akne-Wirkstoffe sowie Keratolytika.

Die kosmetischen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäß verwendeten Arylsulfatase-Inhibitoren enthalten, können, soweit sie flüssig vorliegen, auf flexible und saugfähige Träger aufgebracht und als Deodorant- oder Antitranspirant-Tücher oder Schwämmchen angeboten werden. Als flexible und saugfähige Träger im Sinne der Erfindung eignen sich z. B. Träger aus Textilfasern, Kollagen oder polymeren Schaumstoffen. Als Textilfasern können sowohl Naturfasern wie Cellulose (Baumwolle, Leinen), Seide, Wolle, Regeneratcellulose (Viskose, Rayon), Cellulosederivate als auch synthetische Fasern wie z.B. Polyester, Polyacrylnitril, Polyamid- oder Polyolefinfasern oder Mischungen solcher Fasern gewebt oder ungewebt verwendet werden. Diese Fasern können zu saugfähigen Wattepads, Vliesstoffen oder zu Geweben oder Gewirken verarbeitet sein. Auch flexible und saugfähige polymere Schaumstoffe, z. B. Polyurethanschäume und Polyamidschäume sind geeignete Substrate. Das Substrat kann eine, zwei, drei sowie mehr als drei Lagen aufweisen, wobei die einzelnen Lagen aus gleichen oder unterschiedlichen Materialien bestehhen können. Jede Substratschicht kann eine homogene oder eine inhomogene Struktur mit beispielsweise verschiedenen Zonen unterschiedlicher Dichte aufweisen.

Als saugfähig im Sinne der Erfindung sind solche Trägersubstrate anzusehen, die bei 20° C wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht, an Wasser adsorptiv bzw. kapillar binden können. Bevorzugt eignen sich aber solche Träger, die wenigstens 100 Gew.-% Wasser adsorptiv und kapillar binden können.

Die Ausrüstung der Trägersubstrate erfolgt in der Weise, daß man die saugfähigen, flexiblen Trägersubstrate, bevorzugt aus Textilfasern, Kollagen oder polymeren Schaumstoffen mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen behandelt bzw. ausrüstet und gegebenenfalls trocknet. Dabei kann die Behandlung (Ausrüstung) der Trägersubstrate

nach beliebigen Verfahren, z. B. durch Aufsprühen, Tauchen und Abquetschen, Durchtränken oder einfach durch Einspritzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in die Trägersubstrate erfolgen.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist weiterhin die Darreichungsform als Aerosol, wobei die kosmetische Zusammensetzung ein Treibmittel, ausgewählt aus Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Isopentan, Dimethylether, Fluorkohlenwasserstoffen und Fluorchlorkohlenwasserstoffen sowie Mischungen hiervon enthält.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie hierauf zu beschränken.

### Beispielrezepturen

# Wasserfreie tensidhaltige AT-Stifte (Angaben in Gewichtsteilen)

	·		<del></del>						
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9
Silikonöl DC® 245	28	28	23	23	23	38	42	47	31
Eutanol® G 16	10	-	-	15	10	-	10	1-	10
Cetiol® OE	-	10	15	-	-	-	-	-	-
Ucon Fluid <sup>®</sup> AP	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cutina® HR	6	6	6	6	6	6	2	5	6
Lorol® C 18	20	20	20	-	20	20	-	-	20
Lanette® O	-	-	-	20	-	-	10	12	-
Eumulgin® B 3	3	3	3	3	3	3	3	3	-
Cutina® E 24 PF	-	-	-	-	5	-	-	<b> </b> -	-
Aluminiumchloro- hydrat	20	20	20	20	20	20	20	-	-
Talkum	8	8	8	8	8	8	8	28	28
Alpha-Hydroxy- laurinsäure	0,1	-	-	_	-	-	-	-	-
Lävulinsäure	-	0,5	-	-	-	1-	-	-	-
Zinklactat	-	•	0,1	-	-	-	-	-	
Zinkgluconat	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-
Zinkpyrrolidon- carbonsäure	_	-	-	-	0,05	-	-	-	-
Zinkcocoylether- sulfat	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-
Ascorbylglucosid	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
2-Ethylhexyl- glycerinether	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-
Citrus Liquid Extract	_	-	_	-	-	-	-	-	0,2

### Sprühfähige, translucente Antitranspirant-Mikroemulsionen (Angaben in Gew.-%)

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Plantaren® 1200	1,71	1,71	-	1,71	1,71	-	1,71	1,71	1,71
Plantaren® 2000	1,14	1,39	2,40	1,14	1,39	2,40	1,14	1,39	1,39
Glycerinmonooleat	0,71	0,71	-	0,71	0,71	_	0,71	0,71	0,71
Dioctylether	4,00	4,00	0,09	4,00	4,00	0,09	4,00	4,00	4,00
Octyldodecanol	1,00	1,00	0,02	1,00	1,00	0,02	1,00	1,00	1,00
Parfümöl	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Aluminiumchloro- hydrat	8,00	5,00	5,00	-	-	_	8,00	5,00	5,00
1,2-Propylenglycol	5,00	5,00	-	5,00	5,00	-	5,00	5,00	5,00
Glycerin	_	-	5,00	-	-	5,00	-	-	-
Phenoxyethanol	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Tocopherylacetat	-	0,6	-	-		-	-	-	-
Hinokitiol	-	_	0,01	-	-	-	_	-	-
Aluminiumgluconat	-	-	-	1,0	-	-	-	_	-
Mangangluconat	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-
Magnesiumgluco- heptonat	-	-	<b>-</b> .	-	-	-1,7	-	-	-
Rosmarinsäure	_	-	-	-	-	-	0,01	-	-
Phytinsäure	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Cibafast™ H	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

# Seifenhaltige Stifte (Angaben in Gew.-%)

	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Ethanol	22,5	22,5	-	<del> </del>	<del></del>	<del></del>		
	-	<del></del>	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Cutina® FS 45	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
1,3 Butandiol	31,7	31,7	31,7	31,7	31,7	31,7	31,7	31,7
1,2 Propylenglykol	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Eutanol <sup>®</sup> G	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Aethoxal <sup>®</sup> B	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Cremophor® RH 455	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
NaOH 45 %ig	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
Phenoxyethanol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sensiva® SC 50	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Parfümöl	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Emblica™	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Oleanoline™ DPG	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Ascorbinsäure	_	-	0,2	-	-	-	-	-
Polyplant <sup>®</sup> ME	_	_	-	0,7	-	-	-	_
Grüner Tee Extrakt	-	-	-	-	0,015	-	-	  -
Yuzu-Öl		-	-	-	-	0,05	-	-
Kaffeesäure							0,02	
Phenylethylalkohol	-	-	-	-	_	-	-	1,0
Wasser dest.	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

# Deodorant im Pumpzerstäuber (Angaben in Gew.-%)

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7
Ethanol 96 %-ig, (DEP vergällt)	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
Triethylcitrat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Cremophor® RH 455	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Eucarol® AGE-EC	1,0	-	-	-	-	-	-
Eucarol® AGE-ET	-	0,2	-	-	-	-	-
aus marinen Orga- nismen isolierbare mycosporinähnliche Aminosäuren (MAA)	-	-	0,05	-	-	-	-
Etidronsäure	-	-	-	0,1	-	-	-
Abil® Quat 3474	-	-	-	-	1,3	-	-
Flavonoid Complex SC	-	-	-	_	-	0,5	-
ARP 100	-	-	-	-	-	-	1,0
Parfümöl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	ad 100						

## Wasserfreies Deodorant-Spray (Angaben in Gew.-%)

	6.1	6.2	6.3
2-Octyldodecanol	0,5	0,5	0,5
Ethanol 99 %-ig, (DEP vergällt)	39	39,45	38,95
Phenoxyethanol	0,5	-	0,5
Phenoxyethanolkieselsäureester	-	0,05	0,05
n-Butan	60	60	60

### Antitranspirant Roll-on (Angaben in Gew.-%)

	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
Ethanol 96 %-ig,(DEP vergällt)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Mergital® CS 11	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eumulgin® B 3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Aluminiumchlorohydrat	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Hydroxyethylcellulose	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Fixolide® NP	0,01	-	-	-	-	_ ==
Natriumlauroylglutamat	-	2,0	-	-	-	<u>-</u>
Salicylsäure	-	-	0,4	-	-	_
Crodafos® SG				0,7	-	<b>-</b> '
Mate-Tee-Extrakt (Dragoco)		-	-	-	0,015	-
Tinogard™ TT DD	-	-	-	-	-	0,1
Parfümöl	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Wasser	ad 100					

# Antitranspirant-Spray vom Suspensionstyp (Angaben in Gew.-%)

	6.1
DC-245	10,0
Isopropylmyristat	5,0
Aluminiumchlorohydrat-Pulver	5,0
Aerosil <sup>®</sup> R 972	2,0
n-Butan	78

#### Antitranspirant-Tücher

Für die erfindungsgemäße Ausführungsform als Antitranspirant-Tuch wurde ein einlagiges Substrat aus 100 % Viskose mit einem Flächengewicht von 50 g/m² mit jeweils 75 g der Beispielemulsionen 2.1 bzw. 2.2 bzw. 2.3 pro Quadratmeter oder mit jeweils 75 g der Beispiellösungen 4.1 bzw. 4.2 beaufschlagt, in Tücher geeigneter Größe geschnitten und in Sachets verpackt.

#### Liste der eingesetzten Rohstoffe

DC® 245	Cyclopentasiloxan	Dow Corning
Eutanol® G 16	HEXYLDECYL STEARATE	Cognis
Cetiol® OE	DICAPRYLYL ETHER	Cognis
Ucon Fluid <sup>®</sup> AP	PPG-14 BUTYL ETHER	Amerchol (Union Carbide)
Cutina® HR	Gehärtetes Rizinusöl	Cognis
Lorol® C 18	Stearylalkohol	Cognis
Lanette <sup>®</sup> O	Cetyl-/Stearylalkohol im Verhältnis 1:1	Cognis
Eumulgin® B 3	CETEARETH-30	Cognis
Mergital® CS 11	CETEARETH-11	Cognis
Cutina® E 24 PF	PEG-20 GLYCERYL STEARATE	Cognis
Citrus Liquid Extract	Citrusfruchtsamenextrakt in Glycerin im Verhältnis 1:1	Centroflora, Brazil
Crodafos® SG	PPG-5-Ceteth-10 Phosphate	Croda Oleochemicals
Plantaren® 1200	LAURYL GLUCOSIDE, ca. 50 % Aktivsubstanz	Cognis
Plantaren <sup>®</sup> 2000	DECYL GLUCOSIDE, ca. 50 % Aktivsubstanz	Cognis
Aethoxal® B	PPG-5-Laureth-5	Cognis
Cutina® FS 45	Fettsäure-Mischung aus Palmitin- und Stearinsäure	Cognis
Cremophor® RH 455	hydriertes Rizinusöl mit 40 EO, BASF Propylenglykol-haltig	
Sensiva® SC 50	2-Ethylhexylglycerinether	Schülke & Mayr

Polyplant® ME	Melissenextrakt	Polygon
Grüner Tee Extrakt	pulverförmig	Dragoco
Mate	pulverförmig	Dragoco
Yuzu-Öl		Takasago
Eucarol® AGE-EC	Disodium Cocopolyglucose Citrate	Cesalpinia Chemicals
Eucarol® AGE-ET	Sodium Alkylpolyglucose Tartrate	Cesalpinia Chemicals
Flavonoid Complex SC	Water, Butylene Glycol, Gingko Biloba Leaf Extract, Phenoxyethanol, Methyl Paraben, Ethyl Paraben, Propyl Paraben, Butyl Paraben, Isobutyl Paraben, ca. 2 % Flavonoid-Gehalt	Cosmetochem
ARP 100	Extrakt aus den Beeren von Saw Palmetto	Greentech/Rahn
Abil® Quat 3474	Quaternium-80	Th. Goldschmidt
Fixolide® NP	7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin	Givaudan
Emblica™	Extrakt aus den Beeren von Phyllanthus emblica	Merck KgaA
Oleanoline™ DPG	Extrakt aus Olivenbaumblättern in Dipropylenglycol	Impag Seporga
Cibafast™ H	Sodium Benzotriazolyl Butylphenol Sulfonate, Buteth-3, Tributyl Citrate	Ciba
Tinogard™ TT DD	Tetradibutyl Pentaerithrityl Hydroxyhydrocinnamate	Ciba

# Überprüfung der inhibitorischen Wirkung der Arylsulfatase-Inhibitoren (in vitro)

Da die hautrelevante Arylsulfatase nicht zur Verfügung stand, diente eine handelsübliche Arylsulfatase (EC 3.1.6.1) aus Aerobacter aerogenes als Modellenzym, um die Hemmwirkung der erfindungsgemäß verwendeten Inhibitoren zu testen. Die Tests wurden mit

dem Sulfatase-Enzymassay Product No. S-1629 von Sigma gemäß den Angaben im Sigma Quality Control Test Procedure-Datenblatt durchgeführt. Als Referenz-Inhibitoren dienten Ascorbinsäure und ATP.

Zur Auswertung wurde die Arylsulfatase-katalysierte Bildung von p-Nitrophenol aus dem Substrat p-Nitrophenylsulfat (pNPS) spektrophotometrisch ( $\lambda$  = 420 nm) verfolgt.

Die Reaktionslösungen von 1000 μl, die auf eine Reaktionstemperatur von 37°C temperiert wurden, enthielten 187 mM Tris/HCl (pH 7,1), 8 mM pNPS und eine Startkonzentration von 0,05 U/ml Arylsulfatase. Die Einheit U der Enzymaktivität wurde so definiert, dass 1 U Sulfatase 1,0 μmol pNPS pro Minute bei pH 7,1 und 37°C hydrolysiert.

Die Testdurchführung ist auch offenbart bei H.R. Fowler und D. H. Rammler, Biochemistry 3, 230, 1964.

Die Reaktion wurde durch Zugabe des Enzyms gestartet und der Anstieg der Absorption bei  $\lambda=420$  nm über 5 Minuten verfolgt. Der lineare Anstieg der Absorption (A) pro Zeiteinheit (t) ist hierbei ein Maß für die Aktivität des Enzyms ( $\Delta A/\Delta t$ ). Die Aktivität des Enzyms in Abwesenheit eines Inhibitors, ( $\Delta A_1/\Delta t_1$ ), wurde als Referenz gleich 100% gesetzt. Unter analogen Bedingungen wurden die Aktivitäten in Gegenwart eines Inhibitors ( $\Delta A_2/\Delta t_2$ ) bestimmt. Die Hemmwirkung des Inhibitors bzw. die Minderung der Enzymaktivität wurde dann berechnet gemäß der Formel 100% - ( $\Delta A_2/\Delta t_2$ )/( $\Delta A_1/\Delta t_1$ )%.

Beispiel 1: Aluminiumchlorohydrat (ACH) als Inhibitor im Arylsulfatase-Enzymtest

ACH-Lösung Locron® L (v/v*)	Hemmwirkung
0 %	0 %
0,01 %	Keine Hemmung meßbar
0,1 %	6 %
0,5 %	27 %
1 %	52 %

: volume per volume

Locron® L: 50 % w/w wässrige Lösung von Aluminiumchlorohydrat (Clariant)

#### Patentansprüche

- 1. Verwendung von mindestens einer Arylsulfatase-inhibierenden ausgewählt aus funktionellen C2-C12-Carbonsäuren und deren physiologisch verträglichen Metallsalzen, Derivaten von C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolen, PhenoIderivaten, Pflanzenextrakten, Flavonoiden, Aluminiumchlorohydrat, 2-Phenylethanol, Etidronsäure, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, Tropolonderivaten, Estern der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und deren physiologisch verträglichen Metallsalzen, Estern der Phosphorsäure und der Triphosphorsäure mit ein- bis sechswertigen Hydroxyverbindungen, Kieselsäureestern, aus marinen Organismen isolierbaren mycosporin-ähnlichen Aminosäuren (MAA) sowie quaternären Siliconverbindungen in einer kosmetischen Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung zur Verringerung des durch die hydrolytische Zersetzung von Steroidestern verursachten Körpergeruchs.
- 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren ausgewählt sind aus C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxycarbonsäuren, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Ketocarbonsäuren, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Aminosäuren und deren N-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Acylderivaten sowie den physiologisch verträglichen Metallsalzen dieser Säuren.
- Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die physiologisch verträglichen Metallsalze ausgewählt sind aus den Alkalimetall-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zink- und Mangan-Salzen.
- 4. Verwendung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxycarbonsäuren und ihre physiologisch verträglichen Metallsalze ausgewählt sind aus alpha-Hydroxylaurinsäure, alpha-Hydroxycaprinsäure, alpha-Hydroxycaprylsäure, Zinklactat, Aluminiumlactat, Aluminiumgluconat, Zinkgluconat, Mangangluconat und Magnesiumglucoheptonat.
- 5. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Keto-carbonsäuren ausgewählt sind aus Lävulinsäure.

- 6. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Aminosäuren, deren N-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Acylderivate sowie deren physiologisch verträgliche Metallsalze ausgewählt sind aus Aluminiumglycinat, Zinkpyroglutamat, Natriumoctanoylglutamat, Natriumdecanoylglutamat, Natriumlauroylglutamat, Natriummyristoylglutamat, Natriumcetoylglutamat und Natriumstearoylglutamat.
- 7. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Derivate von C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolen ausgewählt sind aus Ascorbinsäure, Monoalkyl-C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolethern, Ethern und Estern von gewünschtenfalls alkylierter Glucose sowie den Tetraestern von Pentaerythrit mit einen substituierten Arylrest enthaltenden C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren.
- 8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Monoalkyl-C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolether ausgewählt sind aus Hexylglycerinether, 2-Ethylhexylglycerinether, 2-Ethyloctylglycerinether und 2-Ethyldecylglycerinether.
- 9. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ether und Ester von gewünschtenfalls alkylierter Glucose ausgewählt sind aus Ascorbylglucosid, Dinatrium-Kokosalkylpolyglucosidcitrat (Disodium Cocopolyglucose Citrate) und Natrium-Kokosalkylpolyglucosidtartrat (Sodium Cocopolyglucose Tartrate).
- 10. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Tetraester von Pentaerythrit mit einen substituierten Arylrest enthaltenden C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren ausgewählt sind aus Pentaerythrittetrakis[3(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat].
- 11. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phenolderivate ausgewählt sind aus Phenoxyethanol, Salicylsäure, Rosmarinsäure, Kaffeesäure, Tocopherolen, Tocopherylestern, Benzotriazolyl-substituierten 4-Phenolsulfonsäuren und deren Salzen sowie Polyphenolen.
- 12. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Pflanzenextrakte ausgewählt sind aus den Extrakten von Melisse, Grünem Tee (Camellia sinensis), Mate (Ilex paraguayensis), Japanischem Tee (Camellia japanensis), aus den Früchten (Beeren) der Fächerpalme oder Sägepalme (Saw Palmetto, Serenoa repens), aus Gingko biloba, Yuzu-Öl, aus Citrusfruchtsamen, aus den Früchten

- (Beeren) von Phyllanthus emblica und aus den Blättern des Olivenbaumes (Olea europaea).
- 13. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flavonoide ausgewählt sind aus α-Glucosylrutin, α-Glucosylmyricetin, α-Glucosylisoquercetin, α-Glucosylquercetin, Naringin, Hesperidin, Neohesperidin, Rutin, Troxerutin, Monoxerutin, Diosmin, Eriodictin, Phlorizin und Neohesperidindihydrochalkon.
- 14. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylsulfataseinhibierende Substanz ausgewählt ist aus Aluminiumchlorohydrat.
- 15. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Tropolonderivate ausgewählt sind aus Hinokitiol.
- 16. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und deren physiologisch verträgliche Metallsalze ausgewählt sind aus Zinkcocoylethersulfat mit einem Ethoxylierungsgrad n von 1 20.
- 17. Kosmetische Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung zur Verringerung des durch die hydrolytische Zersetzung von Steroidestern verursachten Körpergeruchs, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ester der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und deren physiologisch verträgliche Metallsalze mit einem Alkoxylierungsgrad n von 1 30 enthalten ist.
- 18. Kosmetische Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass Zinkcocoylethersulfat mit einem Ethoxylierungsgrad n von 1 bis 20 enthalten ist.
- 19. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester der Phosphorsäure und der Triphosphorsäure von ein- bis sechswertigen Hydroxyverbindungen ausgewählt sind aus den Phosphaten und Triphosphaten von alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, Inositolen und N-Glykosiden.

- 20. Verwendung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphate von alkoxylierten  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkanolen ausgewählt sind aus den Phosphaten von linearen  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkanolen mit n Ethylenoxid- und m Propylenoxid-Einheiten mit n = 2 20 und m = 2 10.
- 21. Verwendung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphate und Triphosphate von Inositolen und N-Glykosiden ausgewählt sind aus Phytinsäure und Adenosintriphosphat.
- 22. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäureester ausgewählt sind aus Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V,

(1)

und

$$\begin{array}{c|c}
OR & & (II) \\
R & O-Si & OR \\
OR & n
\end{array}$$

und

und

und

wobei alle R unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die ein Wasserstoffatom, die geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten  $C_{1-6}$ -Kohlenwasserstoffreste und den 2-Phenoxyethyl-Rest enthält, wobei mindestens ein R verschieden von einem Wasserstoffatom sein muss, und m Werte aus dem Bereich 1 bis 20 und n Werte aus dem Bereich 2 bis 100 und x Werte aus dem Bereich 2 bis 20 annimmt, sowie Mischungen hiervon.

- 23. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternären Siliconverbindungen ausgewählt sind aus Amodimethiconen, Trimethylsilylamodimethiconen und Quaternium-80.
- 24. Verfahren zur Verringerung von Körpergeruch mittels Inhibierung von Arylsulfatase auf der Haut, dadurch gekennzeichnet, dass eine kosmetische Deodorant- oder Antitranspirant-Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Arylsulfatase-inhibierende Substanz, ausgewählt aus funktionellen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren und deren physiologisch verträglichen Metallsalzen, Derivaten von C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Polyolen, Phenolderivaten, Pflanzenextrakten, Flavonoiden, Aluminiumchlorohydrat, 2-Phenylethanol, Etidronsäure, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, Tropolonderivaten, Estern der Schwefelsäure mit alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und deren physiologisch

verträglichen Metallsalzen, Estern der Phosphorsäure und der Triphosphorsäure mit ein- bis sechswertigen Hydroxyverbindungen, Kieselsäureestern, aus marinen Organismen isolierbaren mycosporin-ähnlichen Aminosäuren (MAA) sowie quaternären Siliconverbindungen, auf die Haut, insbesondere auf die Haut der Achselhöhlen, aufgetragen wird.

- 25. Verfahren zur Verringerung von Körpergeruch gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylsulfatase-inhibierenden Substanzen hinsichtlich ihrer Menge und/oder ihrer Art geschlechtsspezifisch eingesetzt werden.
- 26. Verfahren zur Verringerung von Körpergeruch gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylsulfatase-inhibierenden Substanzen zur Verringerung von Körpergeruch beim Mann eingesetzt werden.